

学校编码: 10384

学 号: 20520101151650

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_

UDC\_\_\_\_\_

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

基于超分子相互作用和弱共价键力致变色基团的自  
预警仿生型聚合物材料的研究

Study on Damage Sensing Polymers with Biomimetic  
Superb Mechanical Properties Based on Supramolecular  
Interaction and Covalent Mechanophore

方 秀 利

指导教师姓名: 翁文桂 副教授

专 业 名 称: 有 机 化 学

论文提交日期: 2013 年 5 月

论文答辩时间: 2013 年 6 月

学位授予日期: 2013 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2013 年 6 月

厦门大学博硕士论文摘要库



**Study on Damage Sensing Polymers with Biomimetic Superb  
Mechanical Properties Based on Supramolecular Interaction and  
Covalent Mechanophore**

**By**

**Xiuli Fang**

**Supervised by**

**Pro. Wengui Weng**

**Department of Chemistry**

**Xiamen University**

**June, 2013**

厦门大学博硕士论文摘要库

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其它个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为( )课题(组)的研究成果，获得( )课题(组)经费或实验室的资助，在( )实验室完成。

(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作为特别声明。)

声明人（签名）：

年      月      日

厦门大学博硕士论文摘要库

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

☐ 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于  
年 月 日解密，解密后适用上述授权。

☐ 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定过的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士论文摘要库



# 目录

摘 要.....	I
----------	---

Abstract.....	III
---------------	-----

## 第 1 章 绪论

1.1 响应性聚合物.....	1
1.1.1 响应性聚合物的分类.....	2
1.1.2 响应性聚合物的应用.....	8
1.2 超分子聚合物.....	8
1.2.1 超分子聚合物概述.....	9
1.2.2 超分子中的动态键.....	9
1.3 氢键识别超分子体系.....	10
1.3.1 单重氢键体系.....	10
1.3.2 二重氢键体系.....	11
1.3.3 三重氢键体系.....	12
1.3.4 四重氢键体系.....	13
1.3.5 多重氢键体系.....	14
1.4 含 UPy 超分子体系.....	15
1.4.1 UPy 四重氢键概述.....	15
1.4.2 含 UPy 端基的超分子体系.....	15
1.4.3 主链含 UPy 的聚合物.....	17
1.4.4 侧链含 UPy 的聚合物.....	18
1.5 含螺吡喃的变色材料.....	20
1.5.1 螺吡喃概述.....	20
1.5.2 螺吡喃的应用.....	21
1.6 聚氨酯概述.....	25
1.7 本论文的研究的意义及主要内容.....	25

## 第 2 章 力致变色基团螺吡喃的合成及变色研究

<b>2.1 引言</b>	27
<b>2.2 实验部分</b>	27
2.2.1 实验试剂及纯化方法	27
2.2.2 实验及测试条件	28
2.2.3 合成部分	29
<b>2.3 结果与讨论</b>	34
2.3.1 力致变色基团螺吡喃（5）和（6）的合成	34
2.3.2 含双羟基螺吡喃（5）的光致变色研究	35
<b>2.4 本章小结</b>	44
 <b>第 3 章    基于 UPy 结构和力致变色基团的应力破损自预警仿生型 聚合物材料的研究</b>	
<b>3.1 引言</b>	45
<b>3.2 实验部分</b>	46
3.2.1 实验试剂与纯化方法	46
3.2.2 实验仪器及测试条件	47
3.2.3 四重氢键 UPy 基团（7）的合成	48
3.2.4 糅合螺吡喃（5）和四重氢键 UPy 基团（7）的聚合物 <b>P1</b> 的合成	48
3.2.5 糅合螺吡喃（5）和 1,4-丁二醇基团（11）的聚合物 <b>P2</b> 的合成	50
3.2.6 聚合物薄膜的制备	51
<b>3.3 结果与讨论</b>	52
3.3.1 UPy 扩链剂的核磁谱图分析	52
3.3.2 含 UPy 扩链剂的聚合物 <b>P1</b> 的结构表征	53
3.3.2.1 含 UPy 扩链剂的聚合物 <b>P1</b> 的核磁分析	53
3.3.2.2 含 UPy 扩链剂的聚合物 <b>P1</b> 的红外光谱分析	54
3.3.3 含 BDO 扩链剂的聚合物 <b>P2</b> 的结构表征	55
3.3.3.1 含 BDO 扩链剂的聚合物 <b>P2</b> 的核磁分析	55
3.3.3.2 含 BDO 扩链剂的聚合物 <b>P2</b> 的红外光谱分析	56
3.3.4 聚合物 <b>P1</b> 和 <b>P2</b> 溶液性能研究	57
3.3.5 聚合物的微观结构	59

3.3.6 聚合物的热稳定性及热机械性能研究 .....	61
3.3.8 聚合物的力学性能测试 .....	65
3.3.9 聚合物的力致变色研究 .....	68
3.3.10 聚合物 <b>P1</b> 材料变色的微观机理.....	75
3.4 本章小结.....	76
<b>第 4 章 总结与展望</b>	
4.1 论文总结.....	79
4.2 工作展望.....	80
参考文献.....	81
附录：硕士期间所发表的论文.....	90
致谢.....	91

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## CONTENTS

<b>Abstract</b> .....	I
<b>Abstract</b> .....	III
<b>Chapter 1 Introduction</b>	
<b>1.1 Responsive Polymers</b> .....	1
1.1.1 Classification of Responsive Polymers .....	2
1.1.2 Application of Responsive Polymers .....	8
<b>1.2 Supramolecular Polymers</b> .....	8
1.2.1 Overview of Supramolecular Polymers.....	9
1.2.2 Dynamic Bond in Supramolecular Polymers .....	9
<b>1.3 Hydrogen Bond Recognition Polymers</b> .....	10
1.3.1 Single H-bonding System.....	10
1.3.2 Double H-bonding System .....	11
1.3.3 Triple H-bonding System .....	12
1.3.4 Quadruple H-bonding System .....	13
1.3.5 Multiple H-bonding System .....	14
<b>1.4 Supramolecular Polymers Containing UPy</b> .....	15
1.4.1 Overview of Quadruple H-bonding UPy.....	15
1.4.2 UPy Terminated Supramolecular Polymers .....	15
1.4.3 UPy in Polymer Chains .....	17
1.4.4 Pendant UPy in Polymers .....	18
<b>1.5 Materials Containing Spiropyrans</b> .....	20
1.5.1 Overview of Spiropyrans.....	20
1.5.2 Application of Spiropyrans.....	21
<b>1.6 Overview of Polyurethane</b> .....	25
<b>1.7 Scheme and Significance of the Dissertation</b> .....	25
<b>Chapter 2 Synthesis and Research of Mechanophore</b>	
<b>2.1 Introduction</b> .....	27
<b>2.2 Experiment Section</b> .....	27

2.2.1 Chemicals and Purification Method .....	27
2.2.2 Experiment Instruments and Conditions .....	28
2.2.3 Synthesis Section .....	29
<b>2.3 Results and Discussion .....</b>	<b>34</b>
2.3.1 Synthesis of Spiropyran .....	34
2.3.2 Study of the Photochromic Spiropyran .....	35
<b>2.4 Conclusion .....</b>	<b>44</b>
 <b>Chapter 3 Synthesis and Study on Damage Sensing Polymers with</b>	
<b>Biomimetic Superb Mechanical Properties Based on Supramolecular</b>	
<b>Interaction and Covalent Mechanophore</b>	
<b>3.1 Introduction .....</b>	<b>45</b>
<b>3.2 Experiment Section .....</b>	<b>46</b>
3.2.1 Chemicals and Purification Method .....	46
3.2.2 Experiment Instruments and Conditions .....	47
3.2.3 Synthesis of UPy .....	48
3.2.4 Synthesis of Polymer <b>P1</b> Using UPy .....	48
3.2.5 Synthesis of Polymer <b>P2</b> Using BDO .....	50
3.2.6 Preparation for polymer films .....	51
<b>3.3 Results and Discussion .....</b>	<b>52</b>
3.3.1 <sup>1</sup> H NMR of The UPy Chain Extender .....	52
3.3.2 Structural Characteristics of Polymer <b>P1</b> .....	53
3.3.2.1 <sup>1</sup> H NMR of Polymer <b>P1</b> .....	53
3.3.2.2 FT-IR Spectrum of Polymer <b>P1</b> .....	54
3.3.3 Structural Characteristics of Polymer <b>P2</b> .....	55
3.3.3.1 <sup>1</sup> H NMR of Polymer <b>P2</b> .....	55
3.3.3.2 FT-IR Spectrum of Polymer <b>P2</b> .....	56
3.3.4 Solvents of Polymer <b>P1</b> and <b>P2</b> .....	57
3.3.5 Microscopic Structures of the Polymers .....	59
3.3.6 Thermostability of the Polymers .....	61

3.3.8 Mechanical Properties of the Polymers .....	65
3.3.9 Mechanoresponsive Behaviors .....	68
3.3.10 Microscopic Mechanism of Mechanoresponsive Behaviors.....	75
<b>3.4 Conclusion.....</b>	<b>76</b>
 <b>Chapter 4 Innovation and Future work</b>	
<b>4.1 Innovation .....</b>	<b>79</b>
<b>4.2 Future work .....</b>	<b>80</b>
<b>References.....</b>	<b>81</b>
<b>Appendix: Publications during the graduate study.....</b>	<b>90</b>
<b>Acknowledgements.....</b>	<b>91</b>

厦门大学博硕士学位论文摘要库



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库